

PAT-NO: JP360128269A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60128269 A

TITLE: SLIDING MEMBER

PUBN-DATE: July 9, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TARUMOTO, KOJI

MIYATA, JUN

NANBA, SATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MAZDA MOTOR CORP

N/A

APPL-NO: JP58237285

APPL-DATE: December 15, 1983

INT-CL (IPC): C23C030/00, C23C028/00

US-CL-CURRENT: 428/681

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the stripping resistance of the titanium compound layer of a sliding member having a plated hard layer and the titanium compound layer laminated on the surface of the base material by interposing a titanium layer whose coefft. of thermal expansion is between the coeffts. of thermal expansion of the laminated layers between the layers.

CONSTITUTION: A plated hard layer 2 such as a plated hard chromium layer is

formed on the surface 1a of a base material 1 of alloy cast iron or the like, and the surface 2a of the layer 2 is degreased, washed, and activated by ion bombardment. A titanium layer 3 is formed on the activated surface 2a by ion plating, and a layer 4 of a titanium compound such as titanium nitride is formed on the layer 3 by ion plating to obtain a sliding member whose sliding face is the surface 4a of the layer 4. In this method, the coefft. of thermal expansion of the layer 3 is set at a value between the coeffts. of thermal expansion of the layers 2, 4, and the thickness of the layer 3 is preferably adjusted to $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-128269

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月9日

C 23 C 30/00
// C 23 C 28/00

7141-4K
7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 摺接部材

⑮ 特 願 昭58-237285

⑯ 出 願 昭58(1983)12月15日

⑰ 発 明 者	梶 本 浩 次	広島県安芸郡府中町新地3番1号	東洋工業株式会社内
⑱ 発 明 者	宮 田 順	広島県安芸郡府中町新地3番1号	東洋工業株式会社内
⑲ 発 明 者	南 楊 智	広島県安芸郡府中町新地3番1号	東洋工業株式会社内
⑳ 出 願 人	マツダ株式会社	広島県安芸郡府中町新地3番1号	
㉑ 代 理 人	弁理士 大 浜 博		

明 新 特

1. 発明の名称

摺接部材

2. 特許請求の範囲

1. 基材の表面に硬質クロムメッキ層が形成され、さらに該硬質クロムメッキ層の表面に、チタン層をはさんでチタン化合物層が形成されており、しかも前記チタン層の側面端部が前記硬質クロムメッキ層の側面端部と前記チタン化合物層の側面端部の中間の位置に設定されていることを特徴とする摺接部材。

2. 前記チタン層の厚さが0.5μmから10μmの範囲である特許請求の範囲第1項記載の摺接部材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐摩耗性及び耐熱性が要求されるエンジンのシリンダ等の摺接部材に関するものである。

(従来の技術)

母材表面上に硬質クロムメッキ層を形成し、さ

らにこの硬質クロムメッキ層の表面に硬質セラミック皮膜(例えば窒化チタン膜)を形成し、もって耐摩耗性及び耐熱性の向上を図るようにした摺接部材は本出願人の先出特許(特願昭58-26608号)に係るものがあるが、この先出特許の摺接部材は硬質クロムメッキ層の表面に直接窒化チタン膜を堆積形成したものであるため、

(1) セラミックの窒化チタン膜と金属の硬質クロムメッキ層とはその性状から密着性に対する相性が悪い、

(2) 窒化チタン膜と硬質クロムメッキ層とは、その熱膨張率が比較的大きく、熱膨張によって両者の密着性が阻害される、

(3) 硬質クロムメッキ層は耐腐食力が非常に高いためその表面に微細なクラックが多数発生しているが、熱膨張時にはこのクラック部に応力集中が起こり、該クラック部付近の窒化チタン膜にクラックが生じ易い、

等の理由により窒化チタン膜が硬質クロムメッキ層から剥離し易く、窒化チタン膜の剥離部

の向上という点において改善の余地が窺われている。

(発明の目的)

本発明は、母材の表面に硬質メッキ層を形成し、さらに該硬質メッキ層の表面にチタン化合物層を層形成してなる積層部材において、該チタン化合物層の耐腐蝕性の向上を図ることを目的としてなされたものである。

(発明の構成)

本発明の積層部材は、母材の表面に形成される硬質メッキ層と該硬質メッキ層の上に形成されるチタン化合物層との間に該硬質メッキ層とチタン化合物層の両方に対して比較的高活性のあるチタン層を介在させて両者間の密着性の向上を図るとともに、該チタン層の熱膨張率を硬質メッキ層の熱膨張率とチタン化合物層の熱膨張率の中間の値に設定して硬質メッキ層とチタン化合物層間における熱膨張の急激な変化を避けることにより両者間に作用する応力を緩和するようにしたことを特徴とするものである。

次に、真空槽内を 1×10^{-4} 領域に加熱してHCDガン(Modlow Cathode Discharge Electron Beam Gun・・・中空陰極型電子銃)を起動させ、該槽内にセットされたチタンを加熱蒸発させてワークの表面に付着させ、該ワーク表面にイオン層(皮膜)を形成する。さらにそのままの状態で真空槽内に反応ガスとして反応ガスを導入し、既に形成されたチタン層の上に窒化チタン層(皮膜)を形成する。以上でチタン層及びチタン化合物層(窒化チタン層)の形成作製が完了する。

この場合、チタン化合物層の耐腐蝕性の向上を図るためには硬質メッキ層とチタン化合物層との間に介在せしめられるチタン層の熱膨張率は、硬質メッキ層の熱膨張率とチタン化合物層の熱膨張率の中間の値である必要があり、これら二者の組合せとしては、例えば硬質クロムメッキ(熱膨張率 $\alpha = 8.4 \times 10^{-6}/\text{deg}$)とチタン(熱膨張率 $\alpha = 8.9 \times 10^{-6}/\text{deg}$)と窒化チタン(熱膨張率 $\alpha = 9.35 \times 10^{-6}/\text{deg}$)を組合せる場合(第1実施例)とか硬質ニッケルリンメッキ(熱膨張率

さらに、本発明の積層部材を詳しく説明すると、本発明の積層部材は図面に示す如く鉄あるいはアルミニウム合金等からなる母材/の表面/a上に硬質メッキ層2を形成し、しかる後、硬質メッキ層2の表面/b上にチタン層3とチタン化合物層4を順次積層形成して該チタン化合物層4の表面/cを積層面とするものである。

このチタン層3とチタン化合物層4は、従来公知の反応性イオンプレーティングによって形成することができ、その形成方法を順を追って簡単に説明すると、先ず合金鋼鉄等からなる母材の表面に硬質メッキ層例えば硬質クロムメッキを施したエンジンシリンダ等のワークを、その表面(メッキ面)を完全に脱脂洗浄した状態で反応性イオンプレーティング装置の真鍮槽内の振板ホルダにセットし、該真空槽内を 1×10^{-4} 領域まで排気しながら該ワークを約 200°C に加熱する。次に、アルゴンガスを真空槽内に導入し且つワークに -500V の電圧を印加して約10分間イオンバード(ワーク表面の活性化)を行なう。

$\alpha = 12 \times 10^{-6}/\text{deg}$)とチタン(熱膨張率 $\alpha = 8.9 \times 10^{-6}/\text{deg}$)と窒化チタン(熱膨張率 $\alpha = 7.6 \times 10^{-6}/\text{deg}$)を組合せる場合(第2実施例)とかが考えられる。

以下、この第1実施例及び第2実施例の場合についてそれぞれ耐腐蝕性試験を行ない、硬質メッキ層とチタン化合物層の間にチタン層を介在させることによりチタン化合物層の耐腐蝕性が向上するということと、特に耐腐蝕性に対して有効なチタン層の膜厚は 0.5μ から 1.0μ の範囲であるということとをそれぞれ強調することにする。

(第1実施例)

この第1実施例の積層部材は、合金鋼鉄を母材とし、この母材表面上に先ず硬質クロムメッキを施してこのメッキ面をJISRA60鋼石によって研削仕上げし、その後該硬質クロムメッキ層上に前述の反応性イオンプレーティングによりチタン層と窒化チタン層を順次積層形成するものである。この第1実施例の積層部材における窒化チタン層の耐腐蝕性を調べるに際しては、先ず硬質クロム

図 1 表

メッキ層とチタン層と窒化チタン層の三層被覆構造

でありしかも各膜厚をそれぞれ異なる7個の実験例試料 A, B, C, D, E, F, G とチタン層を有しない二層被覆構造でありしかも窒化クロムメッキ層と窒化チタン層の膜厚がそれぞれ異なる2個の比較例試料 a, b の合計9個の試料を用意し、これら各試料に対して公知の腐蝕試験法によりセツト荷重 $G = 30 \text{ kg}$ 、滑り速度 $V = 20 \text{ m/sec}$ 、テスト時間 $T = 10$ 分、非腐蝕状態の試験条件下において腐蝕試験を遂行し、試験後各試料の窒化チタン層の剥離の有無及びその程度を調べて結果を図1表に示した。尚、チタン化合物層に移動する遊動部材は、規定(重量%)として、C 3.5%, Si 2.3%, H₂ 0.4%, P 0.2%, S 0.02%, Cr 0.5%, Cu 1.0%, Mo 1.5%, Hf 1.0%, Mg 0.01%, V 0.2%, Fe 残部の合金鋼鉄を用い、研磨面となる部分をテル処理して研磨面の粗度を $R\sqrt{700 \sim 900}$ とし、さらに研磨面を JIS GC 40 砥石によって研磨仕上げして表面の平均粗度を 1.6μ としたものをを用いた。

試料	下層クロムメッキ層厚 (μ)		窒化チタン層厚 (μ)		チタン層膜厚 (μ)	試験後の窒化チタン層の剥離有無
	膜厚	表面かたさ (HV0.05 荷重)	膜厚	表面かたさ (HV0.05 荷重)		
比較例	試料 a	7.2	976	1	1520	なし (剥離面積約 30%)
	試料 b	7.0	985	5	1830	なし (剥離面積約 10%)
実験例	試料 A	6.5	985	1	1450	0.3 (剥離面積約 10%)
	試料 B	6.5	980	1	1480	0.5 なし
	試料 C	7.2	1003	1.5	1530	1 なし
	試料 D	6.8	975	2	1612	1.5 なし
	試料 E	7.0	980	3	1825	3 なし
	試料 F	7.0	1003	5	1510	10 なし
	試料 G	7.0	1003	5	1230	13 (剥離面積約 10%)

この図1表において比較例試料と実験例試料の試験結果を比較することにより、窒化クロムメッキ層と窒化チタン層の間にチタン層を介在させることにより窒化チタン層の耐腐蝕性が飛躍的に向上することと換言すれば、窒化チタン層と窒化クロムメッキ層との密着性が向上することがわかる。これは、チタン層が、窒化チタン層と窒化クロムメッキ層の両方に対して密着性に対し比較的良好な相性を示すことと、チタン層自体に延びが有って従わくしかもその熱膨張係数が窒化クロムメッキ層の熱膨張係数と窒化チタン層の熱膨張係数の中間値であり熱膨張に伴って該窒化クロムメッキ層と窒化チタン層間に発生する応力を吸収緩和して該窒化チタン層にクラックが発生するのを同様に抑制する如く作用すること等によるものである。

さらに、実験例の各試料の試験結果から、窒化チタン層の耐腐蝕性を向上させる上で有効且つ適切なチタン層の膜厚は 0.5μ から 1.0μ の範囲の膜厚であるということがわかる。

尚、チタン層の膜厚が 0.5μ 未満である場合には該膜厚が薄すぎてチタン自体のもつ強度を十分に發揮することができず、従って耐腐蝕性の向上あるいは耐熱変形性の向上はほとんど期待できない。逆に、チタン層の膜厚が 1.0μ 以上である場合には、チタン層自体が軟らかいものであるため窒化チタン層に対するバックアップ強度及び設面硬さが低下し、その結果、チタン層が変形して窒化チタン層が剥離することになる。

(第2実施例)

この第2実施例の製造法は、合金鋼鉄を原料とし、この原料表面に先ず無電解ニッケルリンメッキを施してこのメッキ層を熱処理 ($400^\circ\text{C}/1$ 時間) して析出硬化させ、しかる後、該無電解ニッケルリンメッキ層上に前述の反応性イオンプレATINGによりチタン層と窒化チタン層を順次形成するものである。この第2実施例の製造法における窒化チタン層の耐腐蝕性を調べるに際しては、先ず無電解ニッケルリンメッキ層とチタン層と窒化チタン層の三層被覆構造でありしかも各膜

厚をそれぞれ異なるさせた3個の実施例試料H、I、Jとチタン層を有しない無電解ニッケルリンメッキ層と炭化チタン層のみの二層積層構造の比較試験体の合計4個の試料を用意し、これら各試料に対して前記第1実施例の場合と同様の試験条件下で腐蝕試験を実施し、試験後各試料の炭化チタン層の腐蝕の有無並びにその程度を図2に示した。

図 2 表

試 料	下地ニッケルリンメッキ		炭化チタン		チタン層 膜厚 (μ)	試験後の炭化チタン皮膜の腐蝕 有無
	膜厚 (μ)	断面がたぎ (100%荷重)	膜厚 (μ)	断面がたぎ (100%荷重)		
比較例	68	985	1	1350	なし	有 (腐蝕面積約20%)
実 施 例	68	983	1	1350	0.3	有 (腐蝕面積約20%)
試料I	68	983	1	1300	1	なし
試料J	70	980	1	1098	13	有 (腐蝕面積約20%)

この図2表の試験結果からは、この図2実施例の場合も前記第1実施例の場合とほぼ同程度の腐蝕を示し、チタン層を無電解ニッケルリンメッキ層と炭

化チタン層の間に介在させることにより炭化チタン層の耐腐蝕性が向上し、また耐割損性を向上させる上で有効且つ適切なチタン層の膜厚は0.6μから1.0μ程度の範囲内であるということがわかった。

尚、炭化チタン層あるいは炭化チタン粉末の硬質セラミック層のもつ特性を十分に発揮させて積層部材の耐腐蝕性の向上を図るために前記実施例においては第1表及び第2表に示す如く硬質クロムメッキ層と炭化チタン層の膜厚及び無電解ニッケルリンメッキ層と炭化チタン層の膜厚をそれぞれ設定しているが、本出願人はこの外に多数の試料を用いて試験を行なった結果、硬質クロムメッキ層あるいは無電解ニッケル等の硬質メッキ層と炭化チタン層あるいは炭化チタン粉末の硬質セラミック層の間にチタン層を介在させる場合、硬質メッキ層の膜厚をHv700以上とし硬質セラミック層の膜厚をHv1000以上とした場合に積層部材の耐腐蝕性及び耐割損性を向上させる上で好結果が得られた。

(腐蝕の効果)

本発明の積層部材は、母材の表面に形成された硬質メッキ層の上に、チタン層をはさんでチタン化合物層を腐蝕形成することにより該硬質メッキ層とチタン化合物層の相溶性の向上を図るとともに、該チタン層の浸蝕速度を硬質メッキ層の腐蝕速度とチタン化合物層の浸蝕速度の中間の値に設定することにより該硬質メッキ層とチタン化合物層の間に作用する熱膨張に伴う応力を可及的に吸収緩和せしめて前記チタン化合物層にクラック等が発生するのを可及的に抑制するようにしているため、前記チタン化合物層の耐腐蝕性が向上し、延いては積層部材の耐久性の向上を図り得るという効果がある。

6. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例に係る積層部材の一断面断面図である。

1・・・・・・母材

2・・・・・・硬質メッキ層

3・・・・・・チタン層

4・・・・・・チタン化合物層

特開昭60-128209 (5)

